

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/015791 A2

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 43/08,  
27/105, G11B 5/39, G01R 33/09

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009824

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 1 日 (01.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 肥後 豊 (HIGO, Yutaka) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山元 哲也 (YAMAMOTO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 曾根 威之 (SONE, Takeyuki) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 鹿野 博司 (KANO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(30) 優先権データ:  
特願2002-230367 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002) JP

(74) 代理人: 角田 芳末, 外 (TSUNODA, Yoshisue et al.); 〒160-0023 東京都 新宿区 西新宿 1 丁目 8 番 1 号 新宿ビル Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(72) 発明者; および

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大場 和博 (OBA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 細見 政功 (HOSOMI, Masanori) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 別所 和宏 (BESSHO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品川区 北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 水口 徹也 (MIZUGUCHI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都 品

添付公開書類:

— 第 17 条(2)(a)に基づく宣言: 要約なし; 国際調査機関により点検されていない発明の名称。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MAGNETORESISTANT DEVICE AND MAGNETIC MEMORY DEVICE FURTHER COMMENTS

(54) 発明の名称: 磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ装置

(57) Abstract:

(57) 要約:

WO 2004/015791 A2

## 明細書

## 磁気抵抗効果素子及び磁気メモリ装置

## 技術分野

- 5 本発明は、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子及び磁気抵抗効果素子を備えて成る磁気メモリ装置に係わる。

## 背景技術

- 10 情報通信機器、特に携帯端末等の個人用小型機器の飛躍的な普及に伴い、これを構成するメモリやロジック等の素子には、高集積化、高速化、低電力化等、一層の高性能化が要請されている。特に不揮発性メモリの高密度・大容量化は、可動部分の存在により本質的に小型化が不可能なハードディスクや光ディスクを置き換える技術として、ますます重要になってきている。
- 15

不揮発性メモリとしては、半導体を用いたフラッシュメモリや、強誘電体を用いた F R A M ( Ferro electric Random Access Memory ) 等が挙げられる。

- しかしながら、フラッシュメモリは、書き込み速度が  $\mu$  秒のオーダーと遅いという欠点がある。一方、F R A M においては、書き換え可能回数が少ないという問題が指摘されている。
- 20

- これらの欠点がない不揮発性メモリとして注目されているのが、例えば「Wang et al., IEEE Trans. Magn. 33(1997), 4498」に記載されているような、M R A M ( Magnetic Random Access Memory ) と呼ばれる磁気メモリである。この M R A M は、構造が単純であるため高集積化が容易であり、また磁気モーメントの回転により記録を行うために書き換え可能回数が大である。またアクセス時間についても非常に高速であることが予想され、既に
- 25

ナノ秒台で動作可能であることが確認されている。

このMRAMに用いられる、磁気抵抗効果素子、特にトンネル磁気抵抗効果 (Tunnel Magnetoresistance: TMR) 素子は、基本的に強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の積層構造で構成される。この素子では、強磁性層間に一定の電流を流した状態で強磁性層間に外部磁場を印加した場合、両磁性層の磁化の相対角度に応じて磁気抵抗効果が現れる。双方の強磁性層の磁化の向きが反平行の場合は抵抗値が最大となり、平行の場合は抵抗値が最小となる。メモリ素子としての機能は外部磁場により反平行と平行の状態を作り出すことによってもたらされる。

特にスピバルブ型のTMR素子においては、一方の強磁性層が隣接する反強磁性層と反強磁性的に結合することによって磁化の向きが常に一定とされた磁化固定層とされる。他方の強磁性層は、外部磁場等によって容易に磁化反転する磁化自由層とされる。そして、この磁化自由層が磁気メモリにおける情報記録層となる。

スピバルブ型のTMR素子において、その抵抗値の変化率は、それぞれの強磁性層のスピ分極率を $P_1$ 、 $P_2$ とすると、下記の式(A)で表される。

$$2 P_1 P_2 / (1 - P_1 P_2) \quad (A)$$

このように、それぞれのスピ分極率が大きい程、抵抗変化率が大きくなる。

ところで、MRAMの基本的な構成は、例えば特開平10-116490号公報に開示されているように、複数のビット書き込み線(いわゆるビット線)と、これら複数のビット書き込み線に直交する複数のワード書き込み線(いわゆるワード線)とを設け、これらビット書き込み線とワード書き込み線との交点に磁気メモリ素子としてTMR素子が配されて成る。そして、このようなMRAMで記録を行う際には、アステロイド特性を利用してTMR

素子に対して選択書き込みを行う。

MRAMに使用されるビット書き込み線及びワード書き込み線には、CuやAlといった半導体で通常使用される導体薄膜が使用され、例えば反転磁界200eの素子に0.25 $\mu$ m線幅の書き込み線で書き込むためには、約2mAの電流が必要であった。書き込み線の厚さが線幅と同じ場合、その際の電流密度は3.2 $\times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>となり、エレクトロマイグレーションによる断線限界値に近い。また、書き込み電流による発熱の問題や、消費電力低減の観点からもこの書き込み電流を低減させる必要がある。

10 MRAMにおける書き込み電流の低減を実現する手法として、TMR素子の保磁力を低減させることが挙げられる。TMR素子の保磁力は、素子の大きさ、形状、膜構成、材料の選択等によって適宜決定されるものである。

15 しかしながら、例えばMRAMの記録密度の向上を目的としてTMR素子を微細化した場合には、TMR素子の保磁力が上昇するといった不都合が生じる。

従って、MRAMの微細化（高集積化）と書き込み電流の低減とを同時に達成するためには、材料面からTMR素子の保磁力低減を達成する必要がある。

20 また、MRAMにおいてTMR素子の磁気特性が素子毎にばらつくことや、同一素子を繰り返し使用した場合のばらつきが存在すると、アステロイド特性を使用した選択書き込みが困難になるという問題点がある。

25 従って、TMR素子には、理想的なアステロイド曲線を描かせるための磁気特性も求められる。

理想的なアステロイド曲線を描かせるためには、TMR測定を行った際のR-H（抵抗-磁場）ループにおいてバルクハウゼンノイズ等のノイズがないこと、波形の角型性がよいこと、磁化状

態が安定しており保磁力 $H_c$ のばらつきが少ないことが必要である。

ところで、MRAMのTMR素子における情報の読み出しは、トンネルバリア層を挟んだ一方の強磁性層と他方の強磁性層の磁気モーメントの向きが反平行であり抵抗値が高い場合を例えば  
5 “1”、その逆に各々の磁気モーメントが平行である場合を“0”としてそれらの状態での一定バイアス電圧での差電流や一定バイアス電流での差電圧により読み出しを行う。

従って、素子間の抵抗ばらつきが同じである場合には、TMR  
10 比（磁気抵抗変化率）が高いほど有利であり、高速で集積度が高く、エラーレートの低いメモリが実現される。

また、強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の基本構造を有するTMR素子にはTMR比のバイアス電圧依存性が存在し、バイアス電圧が上昇するにつれてTMR比が減少していくことが知られている。差電流または差電圧で読み出しを行う場合に、多くの場合にTMR比がバイアス電圧依存性により半減する電圧（ $V_h$ ）で読み出し信号の最大値をとることが知られているので、バイアス電圧依存性も少ない方が読み出しエラーの低減において有効である。  
15

従って、MRAMに用いられるTMR素子としては、上述の書き込み特性要件と読み出し特性要件を同時に満足する必要がある。  
20

しかしながら、TMR素子の強磁性層の材料を選択する場合に、式（A）のP1及びP2で示されるスピン分極率が大きくなるような合金組成をCo、Fe、Niの強磁性遷移金属元素のみを成分とする材料から選択すると、一般的にTMR素子の保磁力 $H_c$   
25 が増大する傾向にある。

例えば、Co75Fe25（原子%）合金等を、磁化自由層（フリー層）即ち情報記録層に用いた場合には、スピン分極率が大き

く40%以上の高いTMR比が確保できるが、保磁力 $H_c$ も大きくなる。

一方、軟磁性材料として知られるパーマロイと呼ばれるNi<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>（原子%）合金を用いた場合には、保磁力 $H_c$ は低減  
5 させることができるものの、上述のCo<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>（原子%）合金と比較してスピン分極率が低いためにTMR比が33%程度まで低下してしまう。

さらに、上述の2つの組成の合金の中間の特性を有するCo<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>（原子%）合金を用いると、約37%のTMR比が得  
10 られると共に、保磁力 $H_c$ を上述のCo<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>（原子%）合金とNi<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>（原子%）合金との中間程度に抑えられるが、R-Hループの角型性が劣り、書き込みを可能とするアステロイド特性が得られない。

上述した問題の解決のために、本発明においては、良好な磁気  
15 特性を有する磁気抵抗効果素子、及びこの磁気抵抗効果素子を備えて優れた読み出し特性及び書き込み特性を有する磁気メモリ装置を提供するものである。

#### 発明の開示

20 本発明の磁気抵抗効果素子は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成であって、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられているものである。

25 本発明の磁気メモリ装置は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、対の強磁性

層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられているものである。

5 上述の本発明の磁気抵抗効果素子の構成によれば、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられていることにより、非晶質強磁性層から成る磁化自由層によって、保磁力を低減することができ、また磁気抵抗効果素子の抵抗－磁場曲線の角形性を向上し、磁気抵抗変化率のバイアス電圧依存性の改善を図り、保磁力のばらつきを低減することができる。

さらに、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層が設けられていることにより、高い磁気抵抗変化率を実現することが可能になる。

15 上述の本発明の磁気メモリ装置の構成によれば、磁気抵抗効果素子と、磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、磁気抵抗効果素子が上記の本発明の磁気抵抗効果素子の構成であることにより、磁気抵抗効果素子の抵抗－磁場曲線の角形性を向上し、磁気抵抗変化率のバイアス電圧依存性を改善し、保磁力のばらつきを低減することが可能になるので、磁気抵抗効果素子のアステロイド特性が改善され、磁気メモリ装置における情報の選択書き込みが容易に安定して行えるようになる。即ち書き込み特性を向上し、書き込みエラーを低減することができる。

25 また、磁気抵抗効果素子の磁気抵抗変化率を大きくすることが可能になるため、磁気メモリ装置における読み出しにおいて、低抵抗状態と高抵抗状態との判別が容易となる。これにより、読み出し特性を向上し、読み出しエラーを低減することができる。

## 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施の形態の TMR 素子の概略構成図であり、図 2 は、TMR 素子の抵抗－外部磁場曲線を比較した図であり、図 2 A は、磁化自由層に非晶質強磁性材料を用い、磁化固定層に結晶質強磁性材料を用いた場合であり、図 2 B は、磁化自由層及び磁化固定層に結晶質強磁性材料を用いた場合であり、図 2 C は、磁化自由層及び磁化固定層に非晶質強磁性材料を用いた場合であり、図 3 は、積層フェリ構造を有する TMR 素子の概略構成図であり、図 4 は、本発明の TMR 素子をメモリセルとして有する、クロスポイント型 MRAM アレイの要部を示す概略構成図であり、図 5 は、図 4 に示すメモリセルの拡大断面図であり、図 6 は、TMR 素子の評価用の TEG の平面図であり、図 7 は、図 6 の A－A における断面図である。

## 15 発明を実施するための最良の形態

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられている磁気抵抗効果素子である。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、積層フェリ構造を有する構成とする。

また本発明は、上記磁気抵抗効果素子において、中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構



成の磁気抵抗効果素子と、この磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、対の強磁性層のうち、中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられている磁気メモリ装置である。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有する構成とする。

また本発明は、上記磁気メモリ装置において、磁気抵抗効果素子が中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子である構成とする。

まず、本発明の磁気抵抗効果素子の一実施の形態の概略構成図を図 1 に示す。この図 1 に示す実施の形態は、本発明をトンネル磁気抵抗効果素子（以下、TMR素子と称する。）に適用した場合を示している。

この TMR素子 1 は、シリコン等からなる基板 2 上に、下地層 3 と、反強磁性層 4 と、強磁性層である磁化固定層 5 と、トンネルバリア層 6 と、強磁性層である磁化自由層 7 と、トップコート層 8 とがこの順に積層されて構成されている。

即ち、強磁性層の一方が磁化固定層 5 とされ、他方が磁化自由層 7 とされた、いわゆるスピバルブ型の TMR素子を構成しており、対の強磁性層である磁化固定層 5 と磁化自由層 7 とでトンネルバリア層 6 を挟み込むことにより、強磁性トンネル接合 9 を形成している。

そして、磁気メモリ装置等にこの TMR素子 1 を適用した場合には、磁化自由層 7 が情報記録層となり、そこに情報が記録される。

反強磁性層 4 は、強磁性層の一方である磁化固定層 5 と反強磁性的に結合することにより、書き込みのための電流磁界によって

も磁化固定層 5 の磁化を反転させず、磁化固定層 5 の磁化の向きを常に一定とするための層である。即ち、図 1 に示す TMR 素子 1 においては、他方の強磁性層である磁化自由層 7 だけを外部磁場等によって磁化反転させる。磁化自由層 7 は、TMR 素子 1 を例えば磁気メモリ装置等に適用した場合に情報が記録される層となるため、情報記録層とも称される。

反強磁性層 4 を構成する材料としては、Fe、Ni、Pt、Ir、Rh 等を含む Mn 合金、Co 酸化物、Ni 酸化物等を使用することができる。

10 磁化固定層 5 を構成する強磁性体材料としては、特に限定はないが、鉄、ニッケル、コバルトの 1 種もしくは 2 種以上から成る合金材料を使用することができる。

図 1 に示すスピバルブ型の TMR 素子 1 においては、磁化固定層 5 は、反強磁性層 4 と反強磁性的に結合することによって磁化の向きを一定とされる。このため、書き込みの際の電流磁界によっても磁化固定層 5 の磁化は反転しない。

トンネルバリア層 6 は、磁化固定層 5 と磁化自由層 7 とを磁気的に分離するとともに、トンネル電流を流すための層である。

20 トンネルバリア層 6 を構成する材料としては、例えば Al、Mg、Si、Li、Ca 等の酸化物、窒化物、ハロゲン化物等の絶縁材料を使用することができる。

このようなトンネルバリア層 6 は、スパッタリング法や蒸着法等によって成膜された金属膜を、酸化又は窒化することにより得ることができる。

25 また、有機金属と、酸素、オゾン、窒素、ハロゲン、ハロゲン化ガス等とを用いる CVD 法によっても得ることができる。

本実施の形態においては、特にトンネルバリア層 6 上の（上面に接する）磁化自由層 7 が非晶質強磁性材料から成り、トンネル

バリア層 6 下の（下面に接する）磁化固定層 5 が結晶質強磁性材料から成る構成とする。

5 強磁性遷移金属元素（F e , C o , N i 等）のみで強磁性層を構成した従来の T M R 素子では、前述したように、スピン分極率を高めると保磁力が増大してしまうという不都合があった。

そこで、非晶質強磁性材料を磁化自由層 7 に用いることにより、磁化自由層の磁性体の磁化反転を安定化させることができるため、R - H 曲線の角形性を向上し、M R A M 等の磁気メモリ装置に適用した場合の情報の読み出しに係わる、T M R 素子のアステロイド曲線の形状安定性を向上することができる。

さらに、非晶質強磁性材料から成る磁化自由層 7 をトンネルバリア層 6 の上に配置し、トンネルバリア層 6 の下に結晶質強磁性材料から成る磁化固定層 5 を配置することにより、T M R 比（磁気抵抗変化率）を高くすることができる。

15 ここで、トンネルバリア層 6 下の磁化固定層 5 に C o 7 5 F e 2 5 （原子％）の組成の結晶質強磁性材料を用い、トンネルバリア層 6 上の磁化自由層 7 に（C o 9 0 F e 1 0 ） 8 0 B 2 0 （原子％）の組成の非晶質強磁性材料を用いた構成のスピバルブ型 T M R 素子について、抵抗 - 外部磁場曲線を測定した結果を図 2 A に示す。

また、トンネルバリア層下の磁化固定層とトンネルバリア層上の磁化自由層に共に C o 7 5 F e 2 5 （原子％）の組成の結晶質強磁性材料を用いた構成のスピバルブ型 T M R 素子について、抵抗 - 外部磁場曲線を測定した結果を図 2 B に示す。

25 さらに、トンネルバリア層下の磁化固定層とトンネルバリア層上の磁化自由層に共に（C o 9 0 F e 1 0 ） 8 0 B 2 0 （原子％）の組成の非晶質強磁性材料を用いた構成のスピバルブ型 T M R 素子について、抵抗 - 外部磁場曲線を測定した結果を図 2 C に示す。

す。

尚、図 2 A、図 2 B、図 2 C の各図において、縦軸は具体的な抵抗の測定値の代わりに、TMR（トンネル磁気抵抗効果により抵抗が変化した比率）を%で示している。

- 5 図 2 A と図 2 B を比較してわかるように、磁化固定層 5 に結晶質強磁性材料を用い、磁化自由層 7 に非晶質強磁性材料を用いた構成（本実施の形態の構成）の TMR 素子 1 は、磁化固定層及び磁化自由層に結晶質強磁性材料を用いた構成の TMR 素子と比較して、各図中の TMR の最大値に相当する TMR 比（トンネル磁気抵抗変化率）が大きくなっていると共に、保磁力  $H_c$  は小さくなっている。図 2 A では TMR 比が約 50% で保磁力  $H_c$  が 350 e 付近、図 2 B では TMR 比が約 32% で保磁力  $H_c$  が 400 e 付近となっている。また、図 2 A の方が、R-H 曲線の角形性が向上していると共に、パルクハウゼンノイズも低減されていることがわかる。
- 10
- 15

- 従って、磁化固定層 5 に結晶質強磁性材料を用い、磁化自由層 7 に非晶質強磁性材料を用いた TMR 素子 1 を構成することにより、トンネル電流を低減することが可能となり、アステロイド曲線の形状が改善されることがわかる。これにより、例えば MRA
- 20 M 等の磁気メモリ装置に適用した場合に、書き込み特性を向上して書き込みエラーの低減を図ることが可能になる。

一方、図 2 C から、トンネルバリア層下の磁化固定層及びトンネルバリア層上の磁化自由層に、共に非晶質強磁性材料を用いると、TMR 比が約 38% に低下することがわかる。

- 25 従って、磁化自由層の磁化反転挙動を安定化し、かつ高い TMR 比を得るためには、本実施の形態のように、トンネルバリア層 6 下の磁化固定層 5 に結晶質強磁性材料を用い、トンネルバリア層 6 上の磁化自由層 7 に非晶質強磁性材料を用いることが望まし

い。

この原因については、現在のところ必ずしも明らかではないが、トンネルバリア層下の強磁性層（上面がトンネルバリア層に接する）に非晶質強磁性材料を用いたときには、TMR素子の作製プロセスで採用されるような熱処理工程を経ることにより非晶質強磁性層が結晶化し、非晶質強磁性層／トンネルバリア層の界面の平滑性を阻害したり、非晶質化元素が反強磁性層や積層フェリ構造の非磁性層へ拡散することなどによって、磁気抵抗効果に悪影響を及ぼしたりするものと考えられる。

- 5 10 例えば  $\text{Al}-\text{O}_x$  から成るトンネルバリア層は、非晶質構造を有しているので、その上面に非晶質強磁性材料を形成することは比較的容易である。

- これに対して、結晶質反強磁性層の上に、磁化固定層として非晶質強磁性層を形成しようとする、反強磁性層の結晶配向の影響等を受けて実際に非晶質構造を形成することが困難であり、熱処理等で結晶化してしまうことがある。

このため、このような場合には、磁化固定層に結晶質強磁性層を用いた場合よりも磁気抵抗変化率等のTMR素子の特性が低下してしまうと考えられる。

- 20 従って、トンネルバリア層下に形成する強磁性層には、熱処理等で結晶化する等の結晶構造の変化がなく、かつ非晶質化元素の（望まない）他の層への拡散の懸念もない、結晶質強磁性材料を用いることが望ましい。

- 25 尚、磁化自由層7に用いられる非晶質強磁性材料としては、Fe, Co, NiのFe族強磁性元素に対して、所謂メタロイド元素と呼ばれるB, Si, C, P等の半金属元素や、Ti, Zr, Ta, Nb等のバルブメタルやAl、さらには希土類元素Y, La, Ce, Nd, Dy, Gd等を添加した非晶質合金を用いるこ

とができる。

上述の本実施の形態の TMR 素子 1 によれば、トンネルバリア層 6 上の（上面に接する）磁化自由層 7 が非晶質強磁性材料から成り、トンネルバリア層 6 下の（下面に接する）磁化固定層 5 が結晶質強磁性材料から成る TMR 素子 1 を構成することにより、まず非晶質強磁性材料から成る磁化自由層 7 により、磁化自由層 7 の強磁性体の磁化反転が安定化する。

これにより、抵抗－磁場曲線（R－H 曲線）の角形性を改善し、バルクハウゼンノイズを低減し、保磁力  $H_c$  を低減することができる。バルクハウゼンノイズを低減することができるため、保磁力  $H_c$  のばらつきを低減することも可能になる。

そして、TMR 比（トンネル磁気抵抗変化率）のバイアス電圧依存性が改善され、磁化自由層に結晶質強磁性材料を用いた場合よりも TMR 比を高くすることができる。

このように保磁力  $H_c$  のばらつきを抑制して、TMR 素子 1 のアステロイド曲線の形状を改善することができるため、例えば多数の TMR 素子を有して成る磁気メモリ装置に TMR 素子 1 を適用した場合に、選択書き込みを容易に行うことができる。

また、TMR 素子を有して成る磁気ヘッドや磁気センサに適用した場合には、反転磁界の設計値からのずれを抑制して、製造歩留まりを向上することや動作不良を防止することが可能になる。

さらに、トンネルバリア層 6 下に、結晶質強磁性材料から成る磁化固定層 5 を設けたことにより、磁化固定層に非晶質強磁性材料を用いた場合よりも高い TMR 比（トンネル磁気抵抗変化率）が得られる。

即ち、トンネルバリア層 6 下の結晶質強磁性材料から成る磁化固定層 5 と、トンネルバリア層 6 上の非晶質強磁性材料から成る磁化自由層 7 との組み合わせにより、特に高い TMR 比（トンネ

ル磁気抵抗変化率)を実現することができる。

このようにTMR素子1のTMR比を高くすることができるため、例えば多数のTMR素子を有して成る磁気メモリ装置にTMR素子1を適用した場合に、低抵抗状態と高抵抗状態とを容易に判別して、読み出しを行うことができる。

また、TMR素子を有して成る磁気ヘッドや磁気センサに適用した場合には、TMR比が高くなることにより、磁気記録媒体からの磁界や外部磁界に対するTMR素子1からの出力を大きくすることができるため、磁気記録媒体の再生感度の向上を図ることや、センサ感度の向上を図ることが可能になる。

尚、本発明においては、図1に示すような磁化固定層5及び磁化自由層7のそれぞれが単層から構成されたTMR素子1に限定されない。

例えば図3に示すように、磁化固定層5が、第1の磁化固定層5aと第2の磁化固定層5bとで非磁性導電体層5cを挟み込んだる積層フェリ構造とされる場合であっても、本発明の効果を得ることができる。

図3に示すTMR素子10では、第1の磁化固定層5aが反強磁性層4と接しており、これらの層間に働く交換相互作用によって、第1の磁化固定層5aは強い一方向の磁気異方性を持つ。また、第2の磁化固定層5bは、トンネルバリア層6を介して磁化自由層7と対向し、スピンの向きが磁化自由層7と比較され直接MR比に関わる強磁性層となるため、参照層とも称される。

積層フェリ構造の非磁性導電体層5cに用いられる材料としては、例えばRu、Rh、Ir、Cu、Cr、Au、Ag等が挙げられる。図3のTMR素子10において、その他の層は図1に示したTMR素子1とほぼ同様の構成であるため、図1と同じ符号を付して詳細な説明を省略する。

この積層フェリ構造を有する TMR 素子 10 においても、磁化固定層、特にトンネルバリア層 6 下の磁化固定層である第 2 の磁化固定層 5b に結晶質強磁性材料を用い、トンネルバリア層 6 上の磁化自由層 7 に非晶質強磁性材料を用いることにより、図 1 に示した TMR 素子 1 と同様に、抵抗-磁場曲線 (R-H 曲線) の角形性を改善し、バルクハウゼンノイズを低減し、保磁力  $H_c$  を低減することができる。また、保磁力  $H_c$  のばらつきを低減することも可能になる。さらに、高い TMR 比 (トンネル磁気抵抗変化率) を実現することができる。

10 尚、上述の実施の形態では、磁気抵抗効果素子として TMR 素子 (トンネル磁気抵抗効果素子) 1, 10 を用いたが、本発明は、対の強磁性層が中間層を介して対向され、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗変化を得る構成を有するその他の磁気抵抗効果素子にも適用することができる。

15 例えば中間層として Cu 等の非磁性導電層を用いた巨大磁気抵抗効果素子 (GMR 素子) で、膜面に対して垂直に電流を流して磁気抵抗効果を得る構成、即ちいわゆる CPP 型の GMR 素子にも本発明を適用することができる。

さらに、磁化固定層や反強磁性体の材料、反強磁性体層の有無、  
20 磁化固定層側における積層フェリ構造の有無等は、本発明の本質を損なわない限り種々の変形が可能である。

上述のような TMR 素子 1, 10 等の磁気抵抗効果素子は、例えば MRAM 等の磁気メモリ装置に用いられて好適である。以下、本発明の TMR 素子を用いた MRAM について、図を参照しながら説明する。  
25

本発明の TMR 素子を有するクロスポイント型の MRAM アレイを、図 4 に示す。この MRAM アレイは、複数のワード線 WL と、これらワード線 WL と直交する複数のビット線 BL とを有し、



ワード線WLとビット線BLとの交点に本発明のTMR素子が配置されて成るメモリセル11とを有する。即ち、このMRAMアレイでは、3×3のメモリセル11がマトリクス状に配置される。

尚、MRAMアレイに用いられるTMR素子としては、図1に示したTMR素子1に限定されず、積層フェリ構造を有する図3に示すTMR素子10等、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において結晶質磁化固定層／中間層／非晶質磁化自由層という積層構造を有する構成であればいかなる構成であっても構わない。

10      また、メモリ素子に多数あるメモリセルから1つのメモリセルを取り出して、断面構造を図5に示す。

各メモリセル11は、図5に示すように、例えばシリコン基板12上に、ゲート電極13、ソース領域14及びドレイン領域15からなるトランジスタ16を有する。ゲート電極13は、読み出し用のワード線WL1を構成している。ゲート電極13上には、絶縁層を介して書き込み用のワード線（前述したワード書き込み線に相当する）WL2が形成されている。トランジスタ16のドレイン領域15にはコンタクトメタル17が接続され、さらにコンタクトメタル17には下地層18が接続されている。この下地層18上の書き込み用のワード線WL2の上方に対応する位置に、本発明のTMR素子1が形成されている。このTMR素子1上に、ワード線WL1及びWL2と直交するビット線（前述したビット書き込み線に相当する）BLが形成されている。尚、下地膜18は、平面位置の異なるTMR素子1とドレイン領域15との電氣的接続をする役割から、バイパスとも称される。

20  
25

また、各ワード線WL1、WL2とTMR素子1とを絶縁するための層間絶縁膜19及び絶縁膜20と、全体を保護するパッシベーション膜（図示せず）等を有して成る。

このMRAMは、トンネルバリア層6上の（上面に接する）磁化自由層7が非晶質強磁性材料から成り、トンネルバリア層6下の（下面に接する）磁化固定層5が結晶質強磁性材料から成る構成とされたTMR素子1を用いているので、TMR素子1のTMR比のバイアス電圧依存性が改善され、高いTMR比を実現することができるため、低抵抗状態と高抵抗状態との判別が容易となり、読み出し特性を向上して読み出しエラーの低減を図ることができる。

また、抵抗－磁場曲線（R－H曲線）においてノイズが低減し、保磁力が均一になりアステロイド特性を向上することができるので、容易に選択書き込みを行うことができ、書き込み特性を向上して書き込みエラーの低減を図ることができる。

従って、読み出し特性及び書き込み特性を同時に満足するMRAMを実現することができる。

#### 15 （実施例）

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

尚、図5に示したように、MRAMにはTMR素子1以外にスイッチング用のトランジスタ16が存在するが、本実施例ではTMR特性を調べるために、図6及び図7に示すような強磁性トンネル接合のみを形成したウェハにより特性の測定・評価を行った。

20 <サンプル1>

図6に平面図、図7に図6のA－Aにおける断面図をそれぞれ示すように、特性評価用素子TEG（Test Element Group）として、基板21上にワード線WLとビット線BLとが直交して配置され、これらワード線WLとビット線BLとの交差する部分にTMR素子22が形成された構造を作製した。このTEGは、TMR素子22が短軸0.5  $\mu\text{m}$ ×長軸1.0  $\mu\text{m}$ の楕円形状であり、

25

ワード線WL及びビット線BLの両端にそれぞれ端子パッド23, 24が形成され、ワード線WLとビット線BLとを $Al_2O_3$ から成る絶縁膜25, 26によって互いに電氣的に絶縁した構成となっている。

5

具体的には、次のようにして図6及び図7に示すTEGを作製した。

まず、表面に熱酸化膜（厚さ $2\mu m$ ）が形成された厚さ $0.6mm$ のシリコンから成る基板21を用意した。

10 次に、この基板21上にワード線の方法を成膜し、フォトリソグラフィによってマスクした後にワード線以外の部分をArプラズマにより選択的にエッチングし、ワード線WLを形成した。このとき、ワード線WL以外の領域は、基板21の深さ $5nm$ までエッチングした。

15 その後、ワード線WLを覆って絶縁膜26を形成し、表面を平坦化した。

続いて、下記の層構成からなるTMR素子22を、公知のリソグラフィ法及びエッチングにより作製した。この層構成は、／の左側が基板側となっており、（）内は膜厚を示す。

20  $Ta(3nm)/PtMn(20nm)/Co_{90}Fe_{10}(2.5nm)/Ru(0.8nm)/Co_{90}Fe_{10}(3nm)/Al(1nm)-O_x/Co_{90}Fe_{10}(3nm)/Ta(5nm)$

尚、 $Co_{90}Fe_{10}$ は、TEM（透過型電子顕微鏡）の観察  
25 により、結晶質構造を有することが確認された。

トンネルバリア層6の $Al-O_x$ 膜は、まず金属Al膜をDCスパッタ法により $1nm$ 堆積させ、その後酸素／アルゴンの流量比を1：1とし、チャンバース圧を $0.1mTorr$ とし、I

CP（誘導結合プラズマ）からのプラズマにより金属Al膜をプラズマ酸化させることにより形成した。酸化時間はICPプラズマ出力に依存するが、本実施例では30秒とした。

また、トンネルバリア層6のAl-O<sub>x</sub>膜以外の膜は、DCマグネトロンスパッタ法で成膜した。

次に、磁場中熱処理炉にて、10kOeの磁界中、270℃・4時間の熱処理を行い、反強磁性層であるPtMn層の規則化熱処理を行い、強磁性トンネル接合9を形成した。

続いて、TMR素子22及びその下の絶縁膜26をパターンニングして、図6に示す平面パターンを有するTMR素子22を形成した。

さらに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をスパッタすることにより、厚さ100nm程度の絶縁層25を成膜し、さらにフォトリソグラフィによりビット線BL及び端子パッド24を形成し、図6及び図7に示したTEGを得た。

#### <サンプル2>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta(3nm)／PtMn(20nm)／Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(2.5nm)／Ru(0.8nm)／Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>(3nm)／Al(1nm)-O<sub>x</sub>／(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub>(3nm)／Ta(5nm)

尚、(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub>は、TEM（透過型電子顕微鏡）の観察により、非晶質構造を有することが確認された。

#### <サンプル3>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち非晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてT

E Gを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

<サンプル 4>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち非晶質磁化固定層／絶縁層／結晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

10 Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

<サンプル 5>

15 TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／結晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

20 Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

<サンプル 6>

25 TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm)

m) / Ta (5 nm)

# < サンプル 7 >

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち非晶質磁化固定層／絶縁層／結晶質磁化自由層とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

# 10 < サンプル 8 >

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち非晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、積層フェリ構造の2つの強磁性層（第1の磁化固定層及び第2の磁化固定層）を共に非晶質強磁性材料とした以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

15 Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

# < サンプル 9 >

20 TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>Si<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

25 Ta (3 nm) / PtMn (20 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (2.5 nm) / Ru (0.8 nm) / Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub> (3 nm) / Al (1 nm) - O<sub>x</sub> / (Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>Si<sub>10</sub> (3 nm) / Ta (5 nm)

# < サンプル 10 >

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>C<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

5 Ta(3nm)／PtMn(20nm)／Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(2.5nm)／Ru(0.8nm)／Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(3nm)／Al(1nm)－O<sub>x</sub>／(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>C<sub>10</sub>(3nm)／Ta(5nm)

<サンプル11>

10 TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>P<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

15 Ta(3nm)／PtMn(20nm)／Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(2.5nm)／Ru(0.8nm)／Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(3nm)／Al(1nm)－O<sub>x</sub>／(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>90</sub>P<sub>10</sub>(3nm)／Ta(5nm)

<サンプル12>

20 TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>10</sub>を用いた以外はサンプル1と同様にしてTEGを得た。

25 Ta(3nm)／PtMn(20nm)／Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(2.5nm)／Ru(0.8nm)／Co<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>(3nm)／Al(1nm)－O<sub>x</sub>／(Co<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>)<sub>80</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>10</sub>(3nm)／Ta(5nm)

<サンプル13>

TMR素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶

縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として (C o 9 0 F e 1 0) 8 0 Z r 1 0 B 1 0 を用いた以外はサンプル 1 と同様にして T E G を得た。

5    T a ( 3 n m ) / P t M n ( 2 0 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 2 . 5 n m ) / R u ( 0 . 8 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 3 n m ) / A l ( 1 n m ) - O <sub>x</sub> / ( C o 9 0 F e 1 0 ) 8 0 Z r 1 0 B 1 0 ( 3 n m ) / T a ( 5 n m )

< サンプル 1 4 >

10    T M R 素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として (C o 9 0 F e 1 0) 8 0 T a 1 0 B 1 0 を用いた以外はサンプル 1 と同様にして T E G を得た。

15    T a ( 3 n m ) / P t M n ( 2 0 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 2 . 5 n m ) / R u ( 0 . 8 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 3 n m ) / A l ( 1 n m ) - O <sub>x</sub> / ( C o 9 0 F e 1 0 ) 8 0 T a 1 0 B 1 0 ( 3 n m ) / T a ( 5 n m )

< サンプル 1 5 >

20    T M R 素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として (C o 9 0 F e 1 0) 9 0 B 1 0 を用いた以外はサンプル 1 と同様にして T E G を得た。

25    T a ( 3 n m ) / P t M n ( 2 0 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 2 . 5 n m ) / R u ( 0 . 8 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 3 n m ) / A l ( 1 n m ) - O <sub>x</sub> / ( C o 9 0 F e 1 0 ) 9 0 B 1 0 ( 3 n m ) / T a ( 5 n m )

< サンプル 1 6 >

T M R 素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として (C o 9



0 F e 1 0) 7 0 B 3 0 を用いた以外はサンプル 1 と同様に  
T E G を得た。

T a ( 3 n m ) / P t M n ( 2 0 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 2 .  
5 n m ) / R u ( 0 . 8 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 3 n m ) /  
5 A l ( 1 n m ) - O <sub>x</sub> / ( C o 9 0 F e 1 0 ) 7 0 B 3 0 ( 3 n  
m ) / T a ( 5 n m )

< サンプル 1 7 >

T M R 素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶  
縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として ( C o 9  
10 0 F e 1 0 ) 6 5 B 3 5 を用いた以外はサンプル 1 と同様に  
T E G を得た。

T a ( 3 n m ) / P t M n ( 2 0 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 2 .  
5 n m ) / R u ( 0 . 8 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 3 n m ) /  
A l ( 1 n m ) - O <sub>x</sub> / ( C o 9 0 F e 1 0 ) 6 5 B 3 5 ( 3 n  
15 m ) / T a ( 5 n m )

< サンプル 1 8 >

T M R 素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶  
縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として ( C o 9  
0 F e 1 0 ) 6 0 B 4 0 を用いた以外はサンプル 1 と同様に  
20 T E G を得た。

T a ( 3 n m ) / P t M n ( 2 0 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 2 .  
5 n m ) / R u ( 0 . 8 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 3 n m ) /  
A l ( 1 n m ) - O <sub>x</sub> / ( C o 9 0 F e 1 0 ) 6 0 B 4 0 ( 3 n  
m ) / T a ( 5 n m )

25 < サンプル 1 9 >

T M R 素子の層構成を下記の通り、即ち結晶質磁化固定層／絶  
縁層／非晶質磁化自由層とし、非晶質強磁性材料として ( C o 9  
0 F e 1 0 ) 9 5 B 5 を用いた以外はサンプル 1 と同様に T

E Gを得た。

T a ( 3 n m ) / P t M n ( 2 0 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 2 .  
5 n m ) / R u ( 0 . 8 n m ) / C o 7 5 F e 2 5 ( 3 n m ) /  
A l ( 1 n m ) - O <sub>x</sub> / ( C o 9 0 F e 1 0 ) 9 5 B 5 ( 3 n m )  
5 / T a ( 5 n m )

そして、得られた各サンプル1～サンプル19のTEGに対して、下記のようにしてTMR比、保磁力のばらつき、角形比を測定した。

(TMR比の測定)

10 通常のMRAM等の磁気メモリ装置では、電流磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化反転させて情報を書き込むが、本実施例では、外部磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化させることにより、抵抗値の測定を行った。即ち、まずTMR素子22の磁化自由層を磁化反転させるための外部磁界を磁化自由層の磁化容易軸に対して平行となるように印加した。測定のための外部磁界の大きさは、5000eとした。

次に、磁化自由層の磁化容易軸の一方側から見て-5000eから+5000eまで掃引すると同時に、ワード線WLの端子パッド23とビット線BLの端子パッド24とにかかるバイアス電  
20 圧が100mVとなるように調節して、強磁性トンネル接合にトンネル電流を流した。このときの各外部磁界に対する抵抗値を測定した。そして、磁化固定層と磁化自由層の磁化が反平行の状態であって抵抗が高い状態での抵抗値と、磁化固定層と磁化自由層の磁化が平行の状態であって抵抗が低い状態での抵抗値とから、  
25 TMR比を求めた。

尚、良好な読み出し特性を得るという観点から、TMR比が45%以上であることが好ましい。

(保磁力H<sub>c</sub>のばらつき)

上記の TMR 比の測定方法により R-H 曲線を求める。そして、R-H 曲線から、磁化固定層と磁化自由層の磁化が反平行の状態であって抵抗が高い状態での抵抗値と、磁化固定層と磁化自由層の磁化が平行の状態であって抵抗が低い状態での抵抗値との平均

5 値を求め、この平均値の抵抗値が得られるときの外部磁界の値を保磁力  $H_c$  とした。この保磁力  $H_c$  を、同一の素子 (TEG) に対して 50 回繰り返し測定し、標準偏差  $\Delta H_c$  を求めた。そして、 $\Delta H_c / (H_c \text{ の平均値})$  を保磁力  $H_c$  のばらつきの値とした。

尚、書き込み特性の向上を図るといった観点から、保磁力  $H_c$  のばらつきは、好ましくは 6 % 以下、より好ましくは 4 % 以下に抑える。

10

(角形比の測定)

R-H 曲線から、波形の角形比を求めた。即ち、測定時の -5000 Oe から +5000 Oe までの磁場範囲における R-H 曲線の

15  $R_{1\max} - R_{1\min}$  とゼロ磁場 ( $H=0$ ) での  $R_{2\max} - R_{2\min}$  との比、 $(R_{2\max} - R_{2\min}) / (R_{1\max} - R_{1\min})$  の値を求めて、これを角形比とした。

尚、書き込み特性の向上を図るといった観点から、角形比は、0.9 (90 %) 以上であることが好ましい。

20 各サンプル 1 ~ サンプル 19 について、TMR 比、保磁力  $H_c$  のばらつき、角形比を表 1 に示す。

#### 【表 1】

以下表 1 の結果について考察する。いずれのサンプルも反強磁性層 / 第 1 磁化固定層 (ピンド層) / 非磁性層 / 第 2 磁化固定層

25 (参照層) / 絶縁層 (トンネルバリア層) / 磁化自由層の層構成となっている。

まず、サンプル 1 ~ サンプル 4 を比較する。

本発明の中間層に相当する絶縁層 (トンネルバリア層) の下の

(下面に接する) 強磁性層に結晶質強磁性材料を用い、絶縁層の上の(上面に接する) 強磁性層に非晶質強磁性材料を用いているサンプル2は、サンプル1・サンプル3・サンプル4と比較して、TMR比が高く、保磁力 $H_c$ のばらつきが小さく、角形比が良好である。

従って、非晶質強磁性材料を磁化自由層に用いる場合には、中間層の上に用い、中間層の下の強磁性層には結晶質強磁性材料を用いることが好ましい。

次に、サンプル5～サンプル8を比較すると、これらはサンプル1～サンプル4に対して結晶質強磁性材料 $CoFe$ の組成を $Co_{75}Fe_{25}$ に変えた構成となっており、同様に絶縁層の下面に接する磁性層に結晶質強磁性材料を用い、絶縁層の上面に接する磁性層に非晶質強磁性材料を用いているサンプル6が他のサンプルよりも良好な結果となっている。

尚、積層フェリ構造をとる場合を含む磁化固定層に用いる結晶質強磁性材料は特に限定されないが、より高いTMR比を得るという観点では、好ましくは $Co$ 、 $Fe$ ( $Ni$ があってもよい)を主成分として、さらに $Co_{75}Fe_{25}$ のようにスピン分極率の大きい材料を用いる。

次に、サンプル9～サンプル14は、サンプル6の層構成から、磁化自由層の強磁性材料を $CoFeB$ から他の非晶質強磁性材料に変えたものである。

具体的には、 $CoFe$ 磁性合金に、 $B$ 、 $Si$ 、 $C$ 、 $P$ 、 $Zr$ 、 $Ta$ といった元素を添加して非晶質強磁性材料としている。

これらのサンプルも、サンプル6と同様に、中間層の上に非晶質強磁性材料から成る磁化自由層、中間層の下に結晶質強磁性材料から成る磁化固定層が接する構造となっているので、TMR比が45%以上と高く、保磁力 $H_c$ のばらつきが4%以下で、角形

比が95%以上となっており、TMR素子が良好な磁気特性を有している。これにより、MRAM等の磁気メモリ装置にTMR素子を用いたときに良好な書き込み特性及び読み出し特性を発揮させることができる。

- 5 従って、非晶質強磁性材料として、CoFe合金にB, Si, C, P, Zr, Taから1種もしくは2種以上の元素を選択して添加した材料を用いることが可能である。

- 10 尚、非晶質強磁性材料となり、高いスピン分極率が得られ、高い磁気抵抗変化率が得られるのであれば、その他の元素を添加してもよい。この添加元素としては、この他にも例えばAl, Ti, Nb, HfやY, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu等の希土類元素も用いることが可能である。

- 15 次に、サンプル15～サンプル19は、サンプル6の層構成に対して、磁化自由層のCoFeBの組成を変えたものである。

サンプル18は、Bの添加量が40原子%になっているが、他のサンプルよりもTMR比が小さくなっている。MRAMにTMR素子を用いる場合には、TMR比が4.5%以上であることが望ましいので、Bの添加量は35原子%以下とすることが望ましい。

- 20 また、サンプル19は、Bの添加量が5原子%になっているが、TMR比が44%とやや低く、保磁力 $H_c$ のばらつきが4.3%とやや大きくなっている。Bの添加量を10原子%含むサンプル15では良好な結果となっているので、Bの添加量は10原子%以上とすることが望ましい。

- 25 これは添加する元素がB以外の他の元素である場合にも同様のことが言える。添加元素が少なすぎると、非晶質化の効果が少なくなり結晶質強磁性材料の特性が強く現れる。一方、添加元素が多すぎても、非晶質を形成する組成範囲から外れる等により、安

定な磁気特性が得られなかったり、Fe族磁性元素の成分が少なくなりすぎたりする等の理由により、TMR比が小さくなってしまふ等の悪影響が現れる。

そして、添加元素の添加量を、10～35原子%の範囲の添加量とすることが望ましい。

尚、本発明の磁気抵抗効果素子（TMR素子等）は、前述した磁気メモリ装置のみならず、磁気ヘッド及びこの磁気ヘッドを搭載したハードディスクドライブや磁気センサ、集積回路チップ、さらにはパソコン、携帯端末、携帯電話を始めとする各種電子機器、電子機器等に適用することができる。

本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でその他様々な構成が取り得る。

上述の本発明の磁気抵抗効果素子によれば、R-H曲線の角形性を改善し、保磁力を低減し、保磁力のばらつきの改善を図ることができる。

また、磁気抵抗比（磁気抵抗変化率）を向上し、磁気抵抗比のバイアス電圧依存性を改善することができるため、高い磁気抵抗比（磁気抵抗変化率）を実現することが可能となる。

これにより、磁気抵抗効果素子を磁気メモリ装置に適用した場合に、優れた書き込み特性が得られ、書き込みエラーを低減することができると共に、優れた読み出し特性が得られ、読み出しエラーを低減することができる。

また、本発明の磁気メモリ装置によれば、優れた書き込み特性及び読み出し特性を実現することができる。

## 請求の範囲

1. 対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子において、

- 5      上記対の強磁性層のうち、上記中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、上記中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられている

ことを特徴とする磁気抵抗効果素子。

- 10     2. 積層フェリ構造を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の磁気抵抗効果素子。

3. 上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の磁気抵抗効果素子。

- 15     4. 対の強磁性層が中間層を介して対向されてなり、膜面に対して垂直に電流を流すことによって磁気抵抗変化を得る構成の磁気抵抗効果素子と、

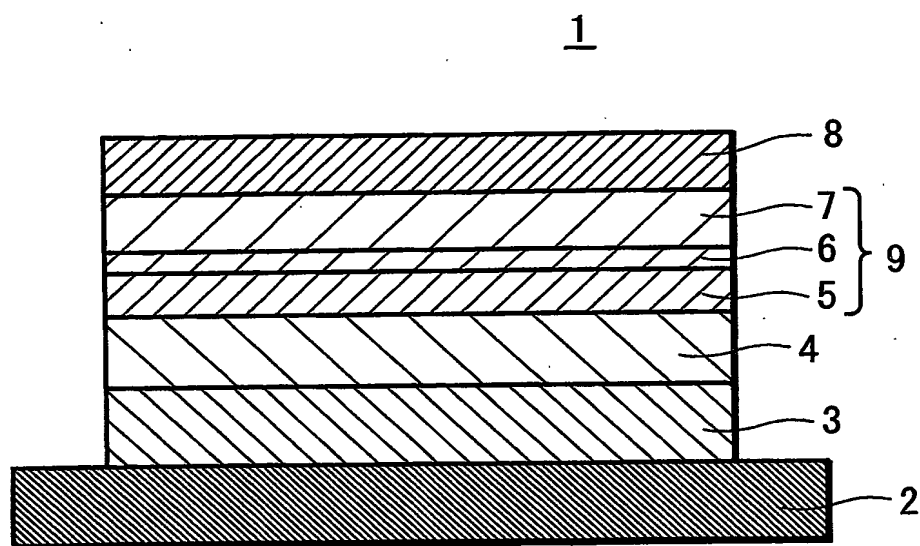
上記磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、

- 20     上記対の強磁性層のうち、上記中間層の下に結晶質強磁性層から成る磁化固定層、上記中間層の上に非晶質強磁性層から成る磁化自由層が設けられている

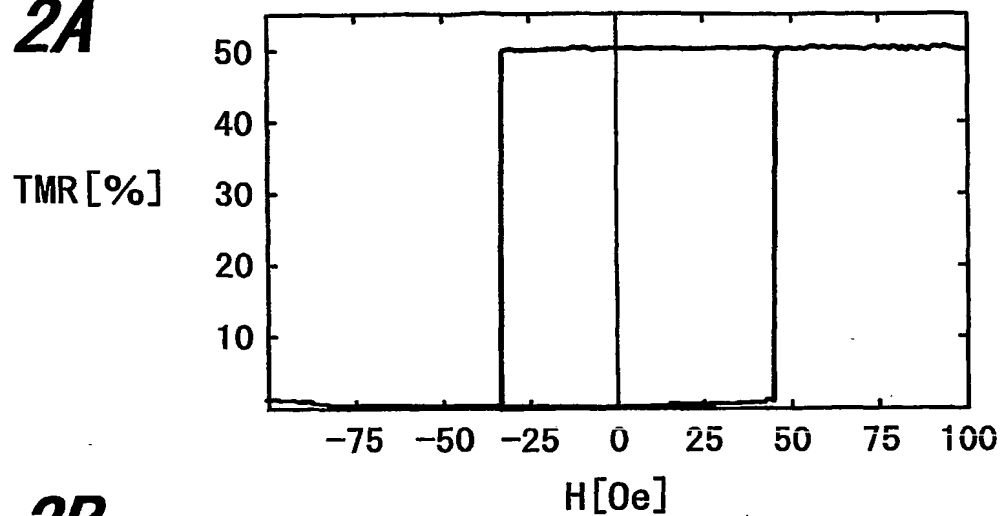
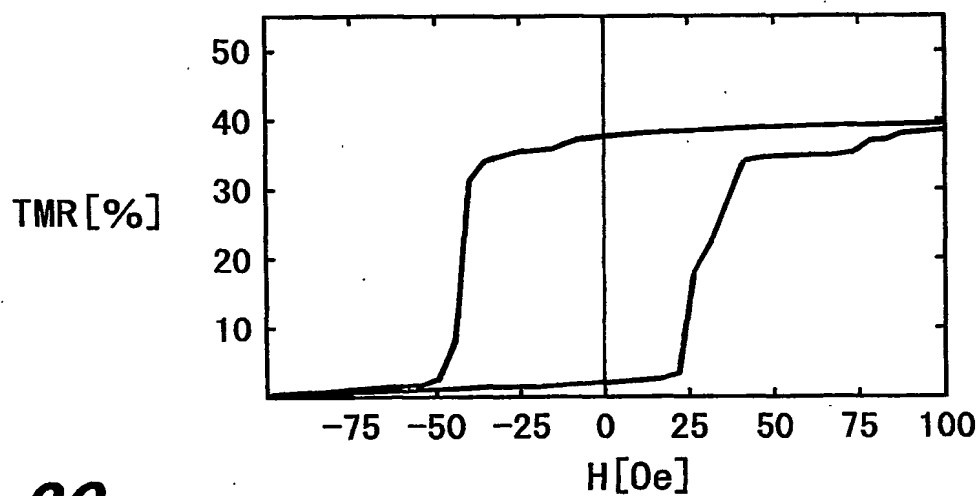
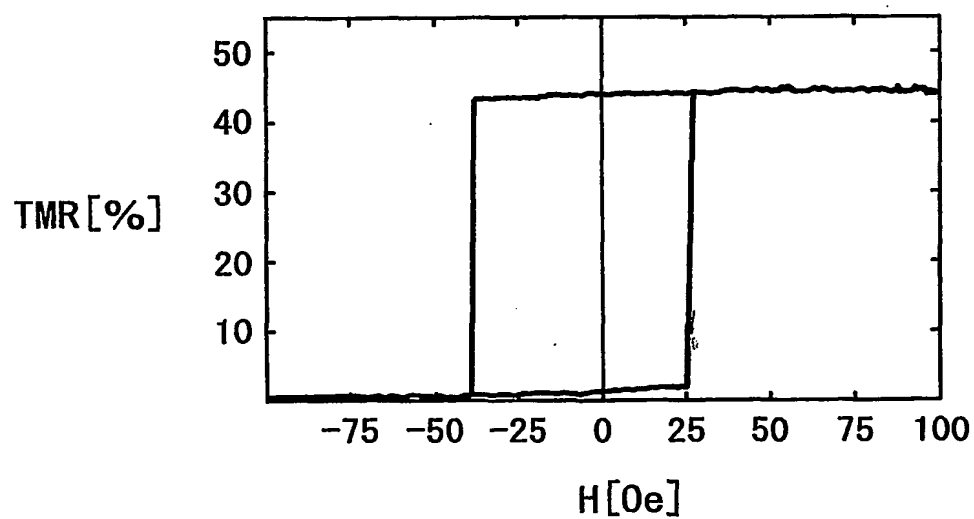
ことを特徴とする磁気メモリ装置。

5. 上記磁気抵抗効果素子が積層フェリ構造を有することを特徴とする請求の範囲第4項に記載の磁気メモリ装置。

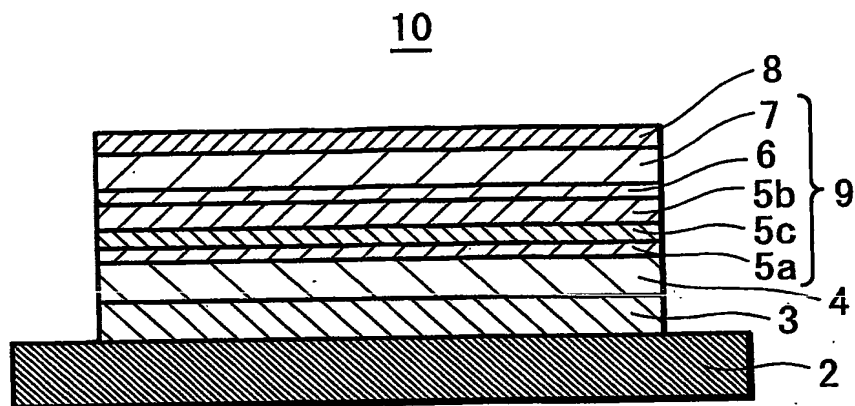
- 25     6. 上記磁気抵抗効果素子が、上記中間層として絶縁体もしくは半導体から成るトンネルバリア層を用いたトンネル磁気抵抗効果素子であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の磁気メモリ装置。

**FIG. 1**

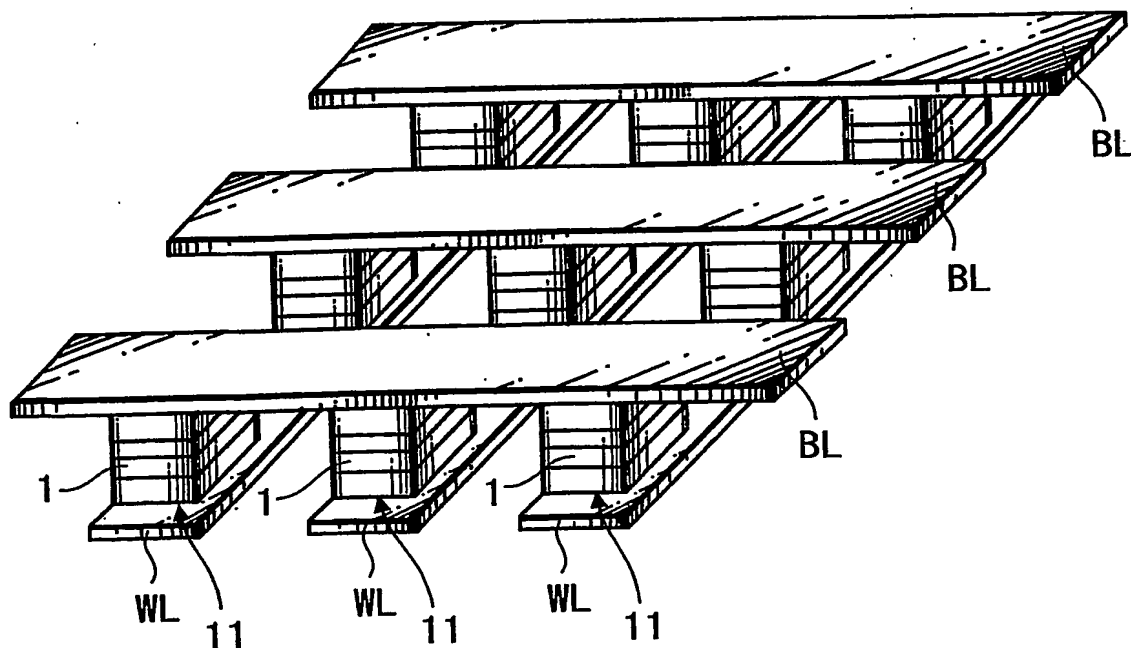


**FIG. 2A****FIG. 2B****FIG. 2C**

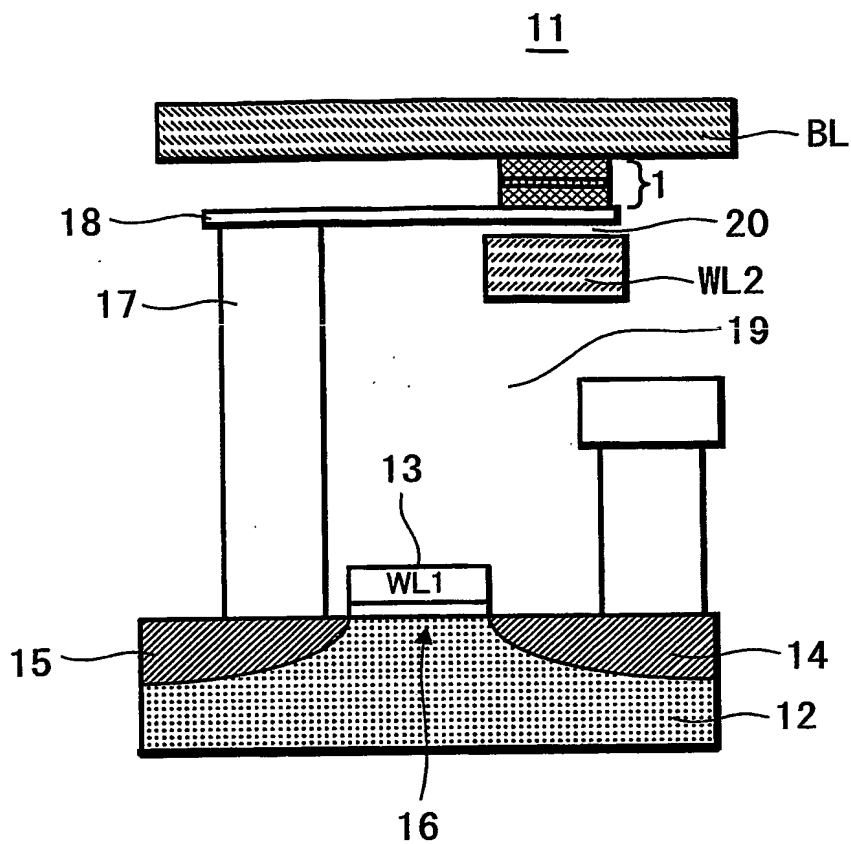
**FIG. 3**



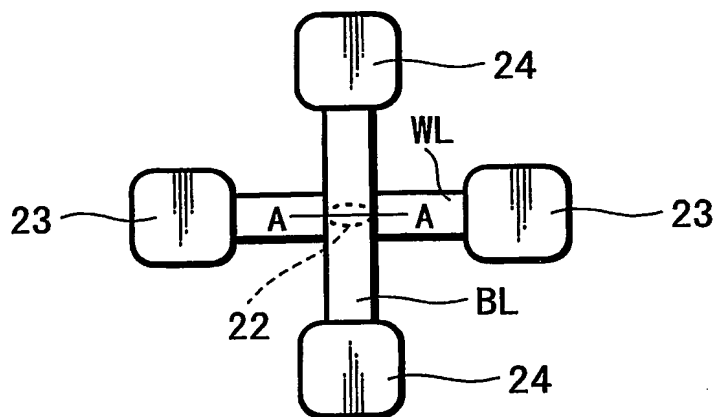
**FIG. 4**

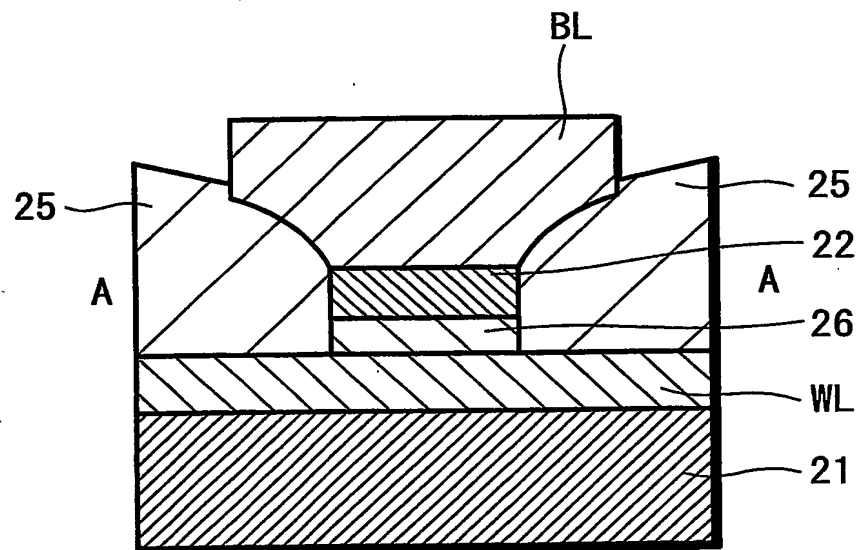


**FIG. 5**



**FIG. 6**



**FIG. 7**

## 引用符号の説明

- 1, 10, 22 トンネル磁気抵抗効果素子 (TMR素子)
- 2, 21 基板
- 3 下地層
- 4 反強磁性層
- 5 磁化固定層
- 5a 第1の磁化固定層
- 5b 第2の磁化固定層 (参照層)
- 5c 非磁性導電体層
- 6 トンネルバリア層
- 7 磁化自由層
- 9 強磁性トンネル接合
- 11 メモリセル
- 23, 24 パッド
- WL, WL1, WL2 ワード線
- BL ビット線

**DECLARATION OF NON-ESTABLISHMENT OF INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
(PCT Article 17(2)(a), Rules 13ter.1(c) and 39)

Applicant's or agent's file reference S03P0927W000	<b>IMPORTANT DECLARATION</b>	Date of mailing ( <i>day/month/year</i> ) 18 November, 2003 (18.11.03)
International application No. PCT/JP03/09824	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 01 August, 2003 (01.08.03)	(Earliest) Priority Date ( <i>day/month/year</i> ) 07 August, 2002 (07.08.02)
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC Int.Cl <sup>7</sup> H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01R33/09		
Applicant Sony Corp.		

This International Searching Authority hereby declares, according to Article 17(2)(a), that **no international search report will be established** on the international application for the reasons indicated below.

1. ☐ The subject matter of the international application relates to:
  - a. ☐ scientific theories.
  - b. ☐ mathematical theories.
  - c. ☐ plant varieties.
  - d. ☐ animal varieties.
  - e. ☐ essentially biological processes for the production of plants and animals, other than microbiological processes and the products of such processes.
  - f. ☐ schemes, rules or methods of doing business.
  - g. ☐ schemes, rules or methods of performing purely mental acts.
  - h. ☐ schemes, rules or methods of playing games.
  - i. ☐ methods for treatment of the human body by surgery or therapy.
  - j. ☐ methods for treatment of the animal body by surgery or therapy.
  - k. ☐ diagnostic methods practised on the human or animal body.
  - l. ☐ mere presentations of information.
  - m. ☐ computer programs for which this International Searching Authority is not equipped to search prior art.
2. ☒ The failure of the following parts of the international application to comply with prescribed requirements prevents a meaningful search from being carried out:
 

☒ the description      ☐ the claims      ☐ the drawings
3. ☐ The failure of the nucleotide and/or amino acid sequence listing to comply with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions prevents a meaningful search from being carried out :
 

☐ the written form has not been furnished or does not comply with the standard.  
☐ the computer readable form has not been furnished or does not comply with the standard.
4. Further comments:  
 There is not Table 1 in the description, and there is no specific data on the characteristics concerning Samples 1 to 19 in the description. Therefore the description is very unclear. Consequently, no meaningful international search of this description can be carried out.

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告を作成しない旨の決定

(法第8条第2項、法施行規則第42条、第50条の3第  
〔PCT17条(2)(a)、PCT規則13の3.1(c)、39〕

出願人又は代理人 の書類記号 S03P0927W000	重要決定	発送日 (日.月.年) 18.11.03
国際出願番号 PCT/JPO3/09824	国際出願日 (日.月.年) 01.08.03	優先日 (日.月.年) 07.08.02
国際特許分類 (IPC) Int. Cl <sup>7</sup> H01L43/08, H01L27/105, G11B5/39, G01R33/09		
出願人 (氏名又は名称) ソニー株式会社		

この出願については、法第8条第2項 (PCT17条(2)(a)) の規定に基づき、次の理由により国際調査報告を作成しない旨の決定をする。

1. ☐ この国際出願は、次の事項を内容としている。
  - a. ☐ 科学の理論
  - b. ☐ 数学の理論
  - c. ☐ 植物の品種
  - d. ☐ 動物の品種
  - e. ☐ 植物及び動物の生産の本質的に生物学的な方法 (微生物学的方法による生産物及び微生物学的方法を除く。)
  - f. ☐ 事業活動に関する計画、法則又は方法
  - g. ☐ 純粋に精神的な行為の遂行に関する計画、法則又は方法
  - h. ☐ 遊戯に関する計画、法則又は方法
  - i. ☐ 人の身体の手術又は治療による処置方法
  - j. ☐ 動物の身体の手術又は治療による処置方法
  - k. ☐ 人又は動物の身体の診断方法
  - l. ☐ 情報の単なる提示
  - m. ☐ この国際調査機関が先行技術を調査できないコンピューター・プログラム
2. ☒ この国際出願の次の部分が所定の要件を満たしていないので、有効な国際調査をすることができない。  
☒ 明細書 ☐ 請求の範囲 ☐ 図面
3. ☐ ヌクレオチド又はアミノ酸の配列表が実施細則の附属書C (塩基配列又はアミノ酸配列を含む明細書等の作成のためのガイドライン) に定める基準を満たしていないので、有効な国際調査をすることができない。  
☐ 書面による配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。  
☐ 磁気ディスクによる配列表が提出されていない又は所定の基準を満たしていない。
4. 附記  
明細書中には表1の記載がなく、サンプル1乃至19に関する特性の具体的なデータが示されていないため、その記載は著しく不明確であると認められる。したがって、このような明細書に基づいて有効な国際調査をすることができない。

名称及びあて名 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 栗野 正明 電話番号 03-3581-1101 内線 3462	4M	9353
---	--	----	------